

and since there were many amounts of oil which remain, leak of the gas by poor soldering was accepted.

[0046] Since the numbers of carbon atoms are eight or more fatty acid, example No.4-12 and example No.16 - 24 are remarkably excellent in lubricity. For this reason, tool printing evaluation is O. Since example No.10-12 and Examples 22-24 are fatty acid (decanoic acid) whose numbers of carbon atoms are nine pieces, lubricity is excellent and they have not generated leak, either.

[0047]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the lubricating oil for drawing processing concerning this invention has the characteristic of the both sides of low bottom oil nature and high lubricity.

Without producing plug seizure, it is efficient and copper or a copper alloy tube with little bottom oil in a pipe can be manufactured.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-96073
(P2000-96073A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 1 0 M 107/10		C 1 0 M 107/10	4 H 1 0 4
C 2 1 D 1/26		C 2 1 D 1/26	A
			N
1/74		1/74	F
			Q
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-268187

(22) 出願日 平成10年9月22日 (1998.9.22)

(71) 出願人 000002277

住友軽金属工業株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 丹羽 道代

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金属工業株式会社内

(72) 発明者 三好 静夫

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金属工業株式会社内

(74) 代理人 100071663

弁理士 福田 保夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅管内面潤滑油および該潤滑油を使用する銅管の製造方法

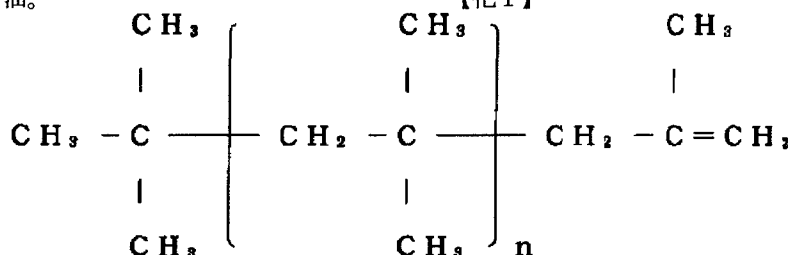
(57) 【要約】

【課題】 潤滑性に優れ、焼鈍処理後の残油を大幅に低減することができる銅管内面潤滑油が提供される。また、当該潤滑油を使用することにより、水素ガス供給装置を設置し、従来の非酸化性ガスの導入工程に代えて水素ガスの導入を行うのみで、既存の設備構成により、従来の工程をほとんど変えることなく、空調機、冷凍・冷蔵機器用、伝熱用銅管として好適に使用できる管内面低残油銅管の製造を行うことが可能となる。

【解決手段】 銅管を、平均分子量500～2000の炭化水素系高分子化合物からなる潤滑油、またはこれに特定性状の脂肪酸エステル、アルコール、イソパラフィンのうちの1種以上を添加してなる潤滑油を管内面潤滑油として使用して縮径加工し、銅管の管内雰囲気の水素ガスまたは水素混合ガスで置換した後、非酸化性または還元性雰囲気中で焼鈍処理を施す。

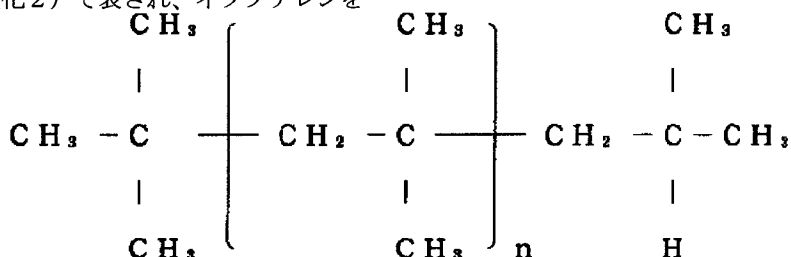
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a) に示される平均分子量 500 ～ 2000 の炭化水素系高分子化合物からなることを特徴とする銅管内面潤滑油。



(a) 下記の一般式 (化 1) で表され、イソブチレンを主体とし一部 n -ブテンが反応した共重合体である未水素添加の炭化水素系高分子化合物

【請求項 2】 下記 (b) に示される平均分子量 500 ～ 2000 の炭化水素系高分子化合物からなることを特徴とする銅管内面潤滑油。

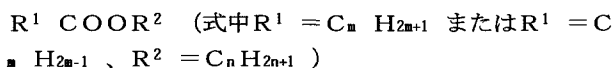


主体とし一部 n -ブテンが反応した共重合体である水素添加された炭化水素系高分子化合物

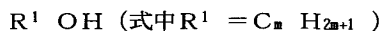
(b) 下記の一般式 (化 2) で表され、イソブチレンを

【請求項 3】 下記 (c) に示される脂肪酸エステル、下記 (d) に示されるアルコールおよび下記 (e) に示されるイソパラフィンのうちの 1 種または 2 種以上が合計量で 40% (重量%、以下同じ) 以下含有されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の銅管内面潤滑油。

(c) 下記の式で表される脂肪酸エステル



(d) 下記の式で表されるアルコール



(e) 下記の式で表されるイソパラフィン



【請求項 4】 銅管の内面に、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の潤滑油を塗布して縮径加工を行った後、銅管の管内雰囲気の水素ガスまたは水素混合ガスで置換し、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理することを特徴とする銅管の製造方法。

【請求項 5】 銅管の管内雰囲気を置換する水素が純度 99.99% 以上のものであり、水素混合ガスが純度 99.99% 以上の水素ガスを体積率で 20% 以上含む非酸化性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 4 記載の銅管の製造方法。

【請求項 6】 銅管の管内雰囲気を水素ガスまたは水素混合ガスで置換し、銅管の両端部を封止した後、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理することを特

徴とする請求項 4 または 5 記載の銅管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅管、とくに空調機器、冷凍・冷蔵機器用銅管、伝熱管などとして適用される軟質、軽軟質または半硬質銅管の製造に使用される銅管内の残油の生成が低減される銅管内面潤滑油および該潤滑油を使用する銅管の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 空調機器、冷凍・冷蔵機器などに使用する銅管は、潤滑油を使用して縮径加工を行い、所定の寸法に成形した後、通常、数千メートルに及ぶ銅管を整列巻取りしたレベルワウンドコイルの形で、調質のための焼鈍処理が施される。

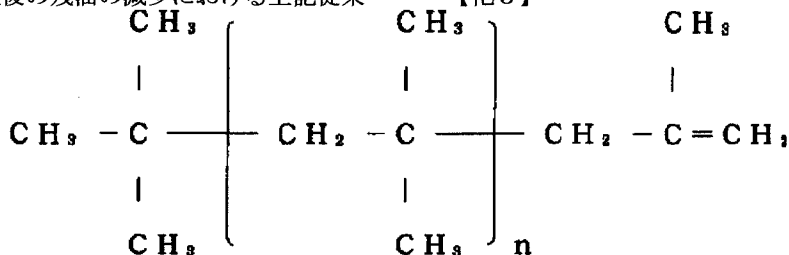
【0003】 この場合、管内面の酸化を防止するために、一般に管内を窒素ガスなどの非酸化性ガスで置換した後、焼鈍処理が行われるが、加工後の銅管内面に付着した潤滑油が焼鈍工程で気化、熱分解して、焼鈍後の銅管内面に油分として残留することが避けられず、残油が多いと、機器の組立て時に行われるろう付け接合において接合不良が生じ易く、また、特定フロンの使用規制により使用される代替冷媒の性能低下や、極細銅管における析出物による閉塞など、代替冷媒と残油との相溶性の低下に起因する問題が生じることから、残油を低減させるための対策が検討されている。

【0004】 例えば、加工後の銅管内面を溶剤で洗浄す

る方法、銅管を真空中で焼鈍する方法（特開平 1-287258 号公報）が提案されているが、これらの方法においては設備面、コスト面で問題が多く、銅管長尺コイルにフィードコイルを接続して銅管長尺コイルが焼鈍炉の加熱帯を通過するまでフィードコイルを送り込みながら、フィードコイルを通じて長尺コイル内に不活性ガスを供給し、加熱により気化した管内油分をガス供給により管外へ排出し、加熱帯を長尺コイルが通過した後にフィードコイルを切断する方法（特開平 6-170348 号公報）、焼鈍炉で加熱されるコイルにガス供給装置を接続して、焼鈍時に加熱により蒸発する油分をガスパージにより管外に排出した後、コイルを冷却室に搬送する工程を各コイル毎に繰り返す方式（特開平 5-57263 号公報）も提案されているが、これらの方法においても生産性の低下や設備費がかかり製造コストを上昇させるという難点がある。

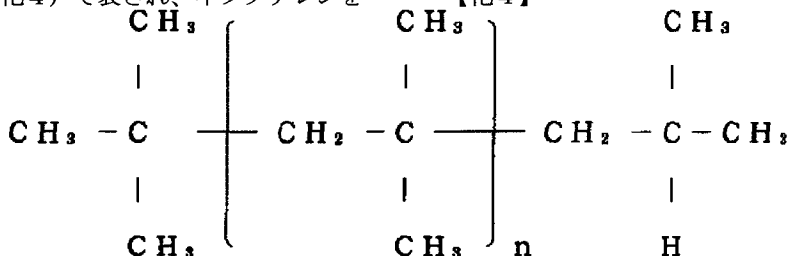
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅管の製造工程における焼鈍処理後の残油の減少における上記従来



【0008】本発明の請求項 2 に係る銅管内面潤滑油は、下記（b）に示される平均分子量 500～2000 の炭化水素系高分子化合物からなることを特徴とする。

（b）下記の一般式（化 4）で表され、イソブチレンを



【0010】本発明の請求項 3 に係る銅管内面潤滑油は、下記（c）に示される脂肪酸エステル、下記（d）に示されるアルコールおよび下記（e）に示されるイソパラフィンのうちの 1 種または 2 種以上が合計量で 40%（重量%、以下同じ）以下含有されていることを特徴とする。

【0011】（c）下記の式で表される脂肪酸エステル

【0012】 $\text{R}^1 \text{COOR}^2$ （式中 $\text{R}^1 = \text{C}_m \text{H}_{2m+1}$ または $\text{R}^1 = \text{C}_m \text{H}_{2m-1}$ 、 $\text{R}^2 = \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$ ）

【0013】（d）下記の式で表されるアルコール

【0014】 $\text{R}^1 \text{OH}$ （式中 $\text{R}^1 = \text{C}_m \text{H}_{2m+1}$ ）

の問題点を解消するために、とくに残油の生成を少なくすることができる銅管の加工用潤滑油の性状について検討した結果としてなされたものであり、本発明の第 1 の目的は、潤滑性に優れ、焼鈍処理後の残油を大幅に低減することができる銅管内面潤滑油を提供することにある。また、本発明の第 2 の目的は、当該潤滑油を使用することにより、既存の設備構成により、従来の工程をほとんど変えることなく実施することを可能とする銅管の製造方法を提供することにある。

【0006】

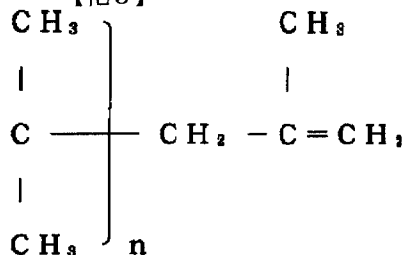
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の請求項 1 に係る銅管内面潤滑油は、下記

（a）に示される平均分子量 500～2000 の炭化水素系高分子化合物からなることを特徴とする。

（a）下記の一般式（化 3）で表され、イソブチレンを主体とし一部 n -ブテンが反応した共重合体である未水素添加の炭化水素系高分子化合物

【0007】

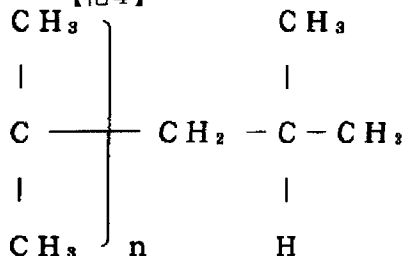
【化 3】



主体とし一部 n -ブテンが反応した共重合体である水素添加された炭化水素系高分子化合物

【0009】

【化 4】



【0015】（e）下記の式で表されるイソパラフィン

【0016】 $\text{C}_m \text{H}_{2m+2}$

【0017】また、本発明の銅管の製造方法に係る請求項 4 の発明は、銅管の内面に、請求項 1～3 のいずれかに記載の潤滑油を塗布して縮径加工を行った後、銅管の管内雰囲気の水素ガスまたは水素混合ガスで置換し、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理することとを特徴とする。

【0018】請求項 5 の発明は、請求項 4 において、銅管の管内雰囲気を置換する水素が純度 99.99% 以上のものであり、水素混合ガスが純度 99.99% 以上の

水素ガスを体積率で20%以上含む非酸化性ガスとの混合ガスであることを特徴とする。

【0019】請求項6の発明は、請求項4または5において、銅管の管内雰囲気の水素ガスまたは水素混合ガスで置換し、銅管の両端部を封止した後、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理することを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】銅管を加工した場合、従来、加工工程で使用される炭化水素系化合物、エステルなどを含む潤滑油は、管内に残存することが避けられず、引き続いて行われる焼鈍処理において、潤滑油の成分が熱分解により各種の炭化水素、芳香族化合物に変化する。通常、の焼鈍雰囲気、すなわち窒素雰囲気においては、焼鈍処理中に熱分解における脱水素（重縮合）反応により難揮発性化合物が生成し、これらが残油として銅管内に不均一に残留する。

【0021】本発明においては、潤滑油として、熱分解し易い炭化水素系高分子化合物、または炭化水素系高分子化合物を主成分とする潤滑油を使用し、該潤滑油で銅管を加工した後、管内雰囲気の水素または水素混合ガスで置換し、その後、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理することにより銅管内面の残油の生成を低減することを特徴とする。本発明の潤滑油は、銅管を縮径するための加工、例えば抽伸加工、転造加工、その他の加工方式における管内面の潤滑のために適用可能である。

【0022】水素は、潤滑油成分の熱分解において脱水素（重縮合）反応を抑制して、残油の成分である難揮発性化合物の生成を低減する機能を有する。銅管内の雰囲気を水素または水素混合ガスで置換し、その後、非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で焼鈍処理を施すことにより、焼鈍処理による銅管内外面の酸化も防止され、外観上の品質価値も低下することはない。

【0023】本発明の潤滑油成分となる炭化水素系高分子化合物、脂肪酸エステル、アルコール、イソパラフィンの機能および限定理由について説明すると、炭化水素系高分子化合物は、優れた潤滑性を有し、光や熱に対して安定であるが、高温に加熱すると解重合し、カーボン残さを生じないという特徴をそなえている。広範囲の粘度のものがあり、粘度が高いほど、縮径加工時に銅管とフローティングプラグとの間に導入される潤滑油の油膜が厚くなり潤滑性が良好となるが、加工後焼鈍前に銅管に残る潤滑油の付着量が多くなるため残油の低減の観点からは好ましくない。優れた潤滑性を付与し、且つ焼鈍処理の残油を低減させるためには、平均分子量が500～2000の範囲であり、イソブチレンを主体とし一部n-ブテンが反応した共重合物である未水素添加または水素添加された炭化水素系高分子化合物が好適に使用される。

【0024】脂肪酸エステルは、炭化水素系高分子化合物に添加することにより潤滑性を向上させる機能を有する。潤滑性向上の効果は、 R^1 項のm数および R^2 項のn数が大きいほど良好であるが、焼鈍時の残油の生成量はこれらが小さいほど少なくなる。このことを考慮したm数の好ましい範囲は11～17であり、n数の好ましい範囲は1～4である。炭化水素系高分子化合物に対する脂肪酸エステルの添加量は25%以下が好ましく、25%を越えて含有すると、焼鈍後の残油低減効果が認め難くなる。

【0025】アルコールは、炭化水素系高分子化合物に添加することにより潤滑性を向上させる作用を有する。潤滑性向上の効果は、 R^1 項のm数が大きいほど良好であるが、焼鈍時の残油の生成量はm数が小さいほど少なくなる。このことを考慮したm数は10～18の範囲が好ましい。また、炭化水素系高分子化合物に対するアルコールの添加量は10%以下が好ましい。

【0026】イソパラフィンは、炭化水素系高分子化合物に添加して、その粘度を調整する機能を有する。m数が大きいほど粘度が高くなるが、焼鈍時の残油の生成量は、m数が小さいほど減少する。このことを考慮したm数は10～30の範囲であり、また、炭化水素系高分子化合物に対するイソパラフィンの添加量は15%以下が好ましい。

【0027】上記の炭化水素系高分子化合物は、単独でも潤滑油として使用することができるが、好ましくは、脂肪酸エステル、アルコール、イソパラフィンの1種または2種以上を選択添加することにより潤滑性および粘度を調整して使用する。脂肪酸エステル、アルコール、イソパラフィンの合計添加量は、残油低減効果の点から40%以下の範囲にするのが好ましい。

【0028】銅管内の雰囲気を置換する水素ガスは、純度の高いものが好ましく、純度99.99%以上の一般工業用の水素が好適に使用される。水素ガスと窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、ヘリウム、アルゴンなどの非酸化性ガスの混合ガスを使用する場合には、好ましくは純度99.99%以上の水素を体積率で20%以上、さらに好ましくは50%以上含有させることにより残油低減効果が得られる。

【0029】本発明において、とくに外径9.52mm以上、長さ数百メートルの比較的短いコイルの場合には、銅管内を水素混合ガスで置換した後、管内に充填した水素混合ガスは常温で揮散し難いように、且つ焼鈍処理中には潤滑油が気化した成分およびその熱分解生成物は揮散し易いように、銅管の両端部を封止して焼鈍処理を行うのが好ましい。一方、例えば、長さが数千メートルのような長尺コイルの場合には、銅管の両端部を封止することなく焼鈍処理しても管内雰囲気が潤滑油の熱分解時まで保持され易く、水素による十分な残油低減効果を得ることが可能である。

【0030】本発明において、対象となる銅管は、空調機、冷凍・冷蔵機器などに一般的に使用されるりん脱酸銅管であるが、少量のFe、Si、Al、Mn、Cr、その他の元素を添加した低合金銅管にも適用することができる。

【0031】従来のように、加工した銅管内雰囲気窒素などの非酸化性ガスで置換して焼鈍処理した場合には、管内面に付着した潤滑油は、熱分解における主反応であるフリーラジカル連鎖反応により、比較的低分子量のオレフィンなど、気化した状態の分解物を生成する。このオレフィンは、その後の脱水素反応などの二次的な反応によって、各種の芳香族化合物（縮合多環炭化水素を含む、以下同じ）、オレフィンの重合物などの比較的高分子量の大きい化合物を生成する。これらの熱分解生成物中、芳香族化合物およびオレフィン重合物などは難揮発性のものが多く、焼鈍処理後の銅管内面に不均一に残留し残油成分となる。

【0032】これに対して、本発明の水素雰囲気においては、潤滑油は、熱分解におけるフリーラジカル連鎖反応により、低分子量のパラフィンおよびオレフィンを熱

分解主成分として生成する。このパラフィンおよびオレフィンは、共に低分子量であり気化し易い。さらに、パラフィンはオレフィンに比べて反応性が低く重合反応を起こし難いので、二次的な反応により残油成分となることが少ない。また、水素付加反応が進行するために、脱水素反応が抑制されることから、芳香族化合物、とくに縮合多環炭化水素の生成が少なくなり、オレフィンの重合反応も抑制される。縮合多環炭化水素やオレフィン重合物は残油の成分であることより、これらの生成が水素付加反応で抑制されるので、結果として残油が低減されることになる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。表1に示す性状の炭化水素系高分子化合物（PIB）、および炭化水素系高分子化合物に添加する脂肪酸エステル（FAE）（表2）、アルコール（ALC）（表3）、イソパラフィン（ISOP）（表4）を準備した。

【0034】

【表1】

	炭化水素系高分子化合物			
	PIB1	PIB2	PIB3	PIB4
平均分子量	370	1000	600	2700
水素添加の有無	無	無	有	無
動粘度(40℃・mm ² /s)	11	9000	210	171000

【0035】

【表2】

	FAE
R ¹ 項	C ₁₇ H ₃₅
R ² 項	CH ₃

	ISOP
n 数	16~22
動粘度(40℃・mm ² /s)	5.5

【0036】

【表3】

	ALC
R ¹ 項	C ₁₈ H ₃₇

【0037】

【表4】

【0038】実施例1

りん脱酸銅管（JIS H3300 C1220）を、表5に示す組成の潤滑油、および市販の潤滑油A（主成分：炭化水素系化合物、動粘度：538.5mm²/s・40℃）、市販の潤滑油B（主成分：脂肪酸エステル、動粘度：21.45mm²/s・40℃）を使用して抽伸加工を行い、管外径7.00mm、肉厚0.325mm、長さ4000mmとし、整列巻取りしてレベルワウンドコイルの形とした。

【0039】これらのコイル状銅管の管内雰囲気を、一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）100%により置換した後、量産用のローラーハース型焼鈍炉を

用いて、管の両端を封止することなく、DXガス雰囲気中において軟質材の焼鈍条件に従って焼鈍処理を施した。

【0040】焼鈍処理後、銅管の長手方向の残油分布を調査するために、コイルの入口端から出口端に向かってほぼ等間隔で残油測定用銅管を採取し、有機溶剤で抽出洗浄して溶剤を気化し、抽出溶液を乾固した後、重量測定により管内に残留する残油量を求めた。また、銅管内

面の外観観察から潤滑性を評価した。残油量と潤滑性の評価基準を表6に示す。残油量については、代替冷媒と残油との相溶性に関する試験において良好な結果が得られ、且つろう付け性も良好な残油量0.5mg/m以下（評価点：3～5）を合格とした。

【0041】

【表5】

試験材	潤滑油の組成 (wt%)				潤滑性評価	残油量評価
	PIB	FAE	ALC	ISOP		
1	PIB2 100	—	—	—	4	4
2	PIB3 100	—	—	—	3	5
3	PIB3 95	5	—	—	4	5
4	PIB2 90	10	—	—	5	4
5	PIB2 80	20	—	—	5	3
6	PIB2 85	10	5	—	5	5
7	PIB2 80	10	—	10	4	4
8	PIB3 90	10	—	—	4	4
9	PIB3 80	20	—	—	5	3
10	PIB2 80	15	5	—	5	5
11	PIB2 80	10	10	—	5	5
12	PIB2 70	20	10	—	5	3
13	PIB2 75	10	—	15	5	3
14	PIB2 60	20	10	10	4	4
15	PIB3 80	10	10	—	5	5
16	PIB3 70	10	10	10	5	3
17	PIB3 75	10	5	10	5	3
潤滑油A					5	3
潤滑油B					3	2

【0042】

【表6】

評価点	潤滑性	残油量
5	極めて良好	<0.02mg/m
4	良好	0.02～0.1mg/m
3	軽微な焼付け疵が発生	0.1～0.5mg/m
2	中程度の焼付け疵が発生	0.5～1mg/m
1	全面に焼付け疵が発生	>1mg/m

を表5に示す。表5にみられるように、本発明に従う試験材はいずれも、残油量が0.5mg/m以下で、潤滑油の潤滑性も良好であった。

【0044】比較例1

りん脱酸銅管（JIS H3300 C1220）を、表7に示す組成の潤滑油を使用して抽伸加工を行い、実施例1と同様、管外径7.00mm、肉厚0.325mm、長さ4000mとし、整列巻取りしてレベルワウンドコイルの形とした。これらのコイル状銅管を、実施例1と同じ方法で焼鈍処理した後、実施例1と同じ方法に従って残油量、潤滑性を評価した。結果を表7に示す。

【0045】

【表7】

【0043】各試験材の残油量および潤滑性の評価結果 50

試験材	潤滑油の組成 (wt%)				潤滑性評価	残油量評価
	PIB	FAE	ALC	ISOP		
18	PIB1 100	—	—	—	1	5
19	PIB4 100	—	—	—	5	2
20	PIB1 70	30	—	—	3	2
21	PIB2 70	30	—	—	5	2
22	PIB2 75	10	15	—	5	2
23	PIB2 70	10	—	20	4	2
24	PIB3 70	30	—	10	5	2
25	PIB2 60	15	15	10	4	2
26	PIB2 80	—	—	20	5	2
27	PIB4 60	10	10	20	5	2
28	PIB4 80	—	—	20	5	2
29	PIB4 70	—	10	20	5	2
30	PIB2 55	20	10	15	5	2
31	PIB3 55	25	10	10	5	2

【0046】表7に示すように、試験材No. 18は潤滑性が劣り、試験材No. 19は残油の低減が達成できず、炭化水素系高分子化合物の平均分子量は500～2000の範囲が好ましいことがわかる。また、脂肪酸エステル、アルコール、イソパラフィンを添加した潤滑油を使用した場合には、例えば、脂肪酸エステルおよびイソパラフィンの添加量が多くなると、潤滑性は向上するが残油低減効果が劣り、添加量は、脂肪酸エステルが25%以下、アルコールが10%以下、イソパラフィンが15%以下で、合計添加量が40%以下の範囲が好ましいことが認められる。

【0047】比較例2

実施例1と同一材質の銅管を、実施例1および比較例1と同じく、表5および表7に示す組成の潤滑油、および市販の潤滑油A（主成分：炭化水素系化合物、動粘度：538.5mm²/s・40℃）、市販の潤滑油B（主成分：脂肪酸エステル、動粘度：21.45mm²/s・40℃）を使用して抽伸加工を行い、実施例1と同一寸法のコイル状銅管として、その内部を、一般工業用の窒素ガス（純度99.99%以上）95%と一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）5%の混合ガスにより置換した後、実施例1と同じ条件で焼鈍処理し、実施例1と同じ方法に従って残油量および潤滑性を評価した。

【0048】その結果、PIB1が100%の潤滑油を使用した試験材は、残油量は合格であったが潤滑性が劣っていた。他の試験材については、潤滑性は良好（評価点4～5）であったが、残油量が多く、PIB3が100%の潤滑油を使用した試験材、PIB3が90%、FAEが10%の潤滑油を使用した試験材、PIB3が8

0%、FAEが20%の潤滑油を使用した試験材、PIB3が80%、FAEが10%、ALCが10%の潤滑油を使用した試験材は評価点が2であったが、その他の試験材はいずれも評価点が1であった。

【0049】実施例2

りん脱酸銅管（JIS H3300 C1220）を、実施例1で使用した潤滑油のうちの4種（試験材No. 3、6、14および15で使用した潤滑油）を用いて抽伸加工し、管外径7.00mm、肉厚0.325mm、長さ4000mの銅管とし、整列巻取りしてレベルワウンドコイルの形とした。これらのコイル状銅管の管内雰囲気、一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）、この水素ガス50%および20%と残りが一般工業用の窒素ガス（純度99.99%以上）からなる混合ガスにより置換した後、量産用のローラーハース型焼鈍炉を用いて、管の両端部を封止することなく実施例1と同じ条件で焼鈍処理を行い、実施例1と同じ方法に従って残油量を測定した。結果を表8に示す。

【0050】比較例3

実施例2と同じ方法で抽伸加工した実施例2と同一材質、同一寸法のコイル状銅管の内部を、一般工業用の窒素ガス（純度99.99%以上）95%と一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）5%の混合ガスにより置換した後、実施例1と同じ条件で焼鈍処理を行い、実施例1と同じ方法に従って残油量を測定した。結果を表8に示す。

【0051】

【表8】

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	5
水素ガス 50% 窒素ガス 50%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	4
水素ガス 20% 窒素ガス 80%	No. 3	4
	No. 6	3
	No. 14	3
	No. 15	3
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	1
	No. 14	1
	No. 15	2

【0052】表8に示すように、本発明に従って処理された銅管の残油量は、比較例による残油量に比べて減少している。とくに水素ガスのみで管内雰囲気置換した場合には、比較例による残油の1/10程度まで減少している。水素ガス濃度が50%の混合ガスで置換された場合にも高い残油低減効果を示す。水素ガス濃度が20%の混合ガスによる置換においても、ほぼ満足すべき結果が得られるが、部分的に残油量が多くなる場合もあるため、できれば水素ガス濃度を50%以上とした混合ガスを用いるのが望ましい。

【0053】実施例3

実施例2において、加工された銅管の寸法を、外径9.52mm、肉厚0.30mm、長さ4000mに変え、コイル状銅管の内部を一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）により置換し、実施例1と同じ条件で焼鈍処理を行い、実施例1と同じ方法に従って残油量を測定したところ、表9に示すように、残油量の低減効果が達成された。

【0054】比較例4

比較例3において、加工された銅管の寸法を、外径9.52mm、肉厚0.30mm、長さ4000mに変えた。また、市販潤滑油AおよびBを使用して上記の寸法に加工した銅管についても、比較例3と同じ条件で焼鈍処理を行い、残油量を測定した。結果は、表9に示すように、多量の残油が認められた。

【0055】

【表9】

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	5
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	2
	No. 14	2
	No. 15	2
	潤滑油A	1
	潤滑油B	1

【0056】実施例4

りん脱酸銅管（JIS H3300 C1220）を、実施例2で使用した潤滑油のうちの4種（試験材No. 3、6、14および15で使用した潤滑油）を用いて加工し、管外径9.52mm、肉厚0.30mm、長さ800mの銅管とし、整列巻取りを行いレベルワウンドの形とした。これらのコイル状銅管の内部を、一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）により置換した後、管の両端部を封止し、DXガス雰囲気中で、実施例1と同じ条件で焼鈍処理を施した。焼鈍処理後、実施例1と同じ方法に従って残油量を測定した。その結果、表10に示すように、残油量の低減効果が認められた。

【0057】比較例5

りん脱酸銅管（JIS H3300 C1220）を、実施例2で使用した潤滑油のうちの4種（試験材No. 3、6、14および15で使用した潤滑油）および市販潤滑油AおよびBを用いて加工し、管外径9.52mm、肉厚0.30mm、長さ800mの銅管とし、整列巻取りを行いレベルワウンドの形とした。これらのコイル状銅管の内部を、一般工業用の窒素ガス（純度99.99%以上）95%と一般工業用の水素ガス（純度99.99%以上）5%の混合ガスにより置換した後、管の両端部を封止し、DXガス雰囲気中で、実施例1と同じ条件で焼鈍処理を施した。焼鈍処理後、実施例1と同じ方法に従って残油量を測定した。その結果、表10に示すように、多量の残油が認められた。

【0058】

【表10】

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	5
	No. 15	5
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	2
	No. 14	2
	No. 15	2
	潤滑油A	2
	潤滑油B	2

【0059】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

// C10N 40:30

(72) 発明者 松下 彰

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金
属工業株式会社内

FI

テーマコード(参考)

(72) 発明者 玉井 透公

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金
属工業株式会社内

Fターム(参考) 4H104 BA02C BA07A BB03C BB22C

CA04A EA03A LA20 PA33

PA50 QA12

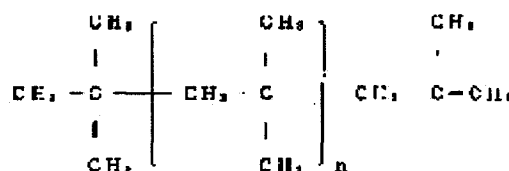
【発明の効果】本発明によれば、潤滑性に優れ、焼鈍処理後の残油を大幅に低減することができる銅管内面潤滑油が提供される。また、当該潤滑油を使用することにより、水素ガス供給装置を設置し、従来の非酸化性ガスの導入工程に代えて水素ガスの導入を行うのみで、既存の設備構成により、従来の工程をほとんど変えることなく、管内面低残油銅管の製造を行うことが可能となる。この管内面低残油銅管は、空調機、冷凍・冷蔵機器用、伝熱用銅管として好適に使用できる。化学式等を記載した書面

(43)Date of publication of application : **04.04.2000**

(51)Int.Cl. C10M107/10
C21D 1/26
C21D 1/74
// C10N 40:30

(22)Date of filing : 22.09.1998 (72)Inventor : NIWA MICHIO
MIYOSHI SHIZUO
MATSUSHITA AKIRA
TAMAI TOUNO

SOLUTION: This lubricating oil comprises an unhydrogenated hydrocarbon-based polymer which is a copolymer, represented by the formula, having 500-2,000 average molecular weight, consisting essentially of isobutylene and partially reacting n-butene therewith. A copper pipe with a reduced residual oil on the inner surface of the pipe can be obtained by coating the inner surface of the copper pipe with the lubricating oil, carrying out diameter reducing working, then replacing the atmosphere in the pipe of the copper pipe with hydrogen gas (preferably $\geq 99.99\%$ purity) or a mixed hydrogen gas (preferably a mixed gas containing the hydrogen gas of $\geq 99.99\%$ purity in a volume of 20% expressed in terms of volume ratio with a nonoxidizing gas) and performing an annealing treatment in a nonoxidizing atmosphere or a reducing atmosphere. The resultant copper pipe is useful as a copper pipe for air conditioners and freezing or refrigerating equipment and a copper



pipe for heat transfer.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

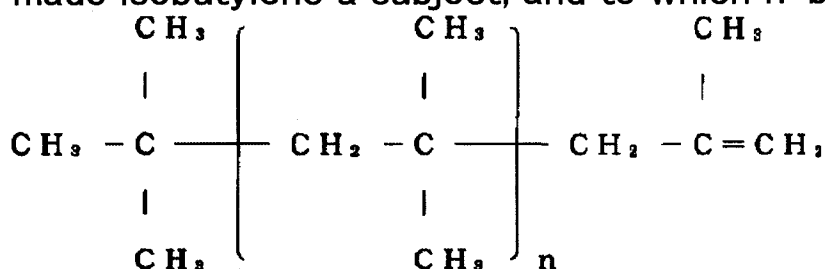
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

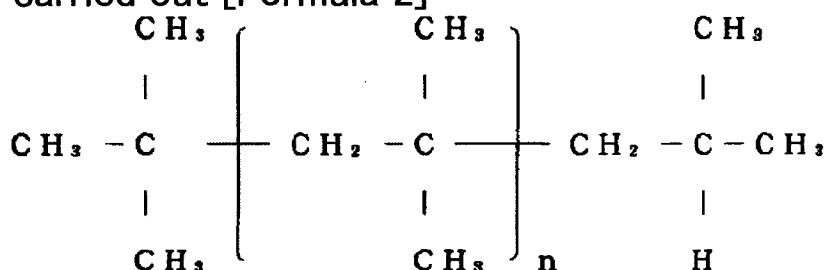
[Claim 1]Copper pipe internal lubricating oil consisting of a hydrocarbon system high molecular compound of the average molecular weights 500–2000 shown in following (a).

(a) A hydrocarbon system high molecular compound of non-hydrogenation which is the copolymer which was expressed with the following general formula (** 1), and made isobutylene a subject, and to which n-butene reacted in part [Formula 1]



[Claim 2]Copper pipe internal lubricating oil consisting of a hydrocarbon system high molecular compound of the average molecular weights 500–2000 shown in following (b).

(b) A hydrocarbon system high molecular compound which is the copolymer which was expressed with the following general formula (** 2), and made isobutylene a subject, and to which n-butene reacted in part and by which hydrogenation was carried out [Formula 2]



[Claim 3]the following -- fatty acid ester shown in (c), and the following -- alcohol shown in (d), and the following -- the copper pipe internal lubricating oil according to claim 1 or 2, wherein one sort in isoparaffin shown in (e) or two sorts or more

contain below 40% (below the same% of the weight) with the total quantity.

(c) Fatty-acid-ester R^1COOR^2 expressed with the following formula (R^1 in formula $=C_mH_{2m+1}$, or $R^1=C_mH_{2m-1}$, $R^2=C_nH_{2n+1}$)

(d) Alcoholic R^1OH expressed with the following formula (R^1 in formula $=C_mH_{2m+1}$)

(e) Isoparaffin C_mH_{2m+2} expressed with the following formula [Claim 4]A

manufacturing method of a copper pipe hydrogen gas or hydrogen mixed gas replacing atmosphere in a pipe of a copper pipe, and carrying out an annealing process to it in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere after applying the lubricating oil according to any one of claims 1 to 3 to an inner surface of a copper pipe and performing diametral shrinkage machining inside.

[Claim 5]A manufacturing method of the copper pipe according to claim 4 hydrogen which replaces atmosphere in a pipe of a copper pipe being a thing of not less than 99.99% of purity, and being mixed gas with a non-oxidizing gas with which hydrogen mixed gas contains hydrogen gas of not less than 99.99% of purity not less than 20% by a volume rate.

[Claim 6]A manufacturing method of the copper pipe according to claim 4 or 5 characterized by carrying out an annealing process in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere after hydrogen gas or hydrogen mixed gas replacing atmosphere in a pipe of a copper pipe and closing both ends of a copper pipe.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the copper pipe which uses copper pipe internal lubricating oil and this lubricating oil in which generation of the bottom oil in the copper pipe used for manufacture of the elasticity applied as refrigeration and the copper pipe for a copper pipe especially air-conditioning equipment, and cold storage equipment, a heat exchanger tube, etc., *****, or a half-rigid copper pipe is reduced.

[0002]

[Description of the Prior Art]After the copper pipe used for air-conditioning equipment, refrigeration, cold storage equipment, etc. performs diametral shrinkage machining using a lubricating oil and fabricates it in a predetermined size, the annealing process for a temper is usually performed in the form of the level WAUNDO coil which picked regular winding in the copper pipe which amounts to thousands of meters.

[0003]In this case, in order to prevent oxidation of a tube interior, after non-oxidizing gases, such as nitrogen gas, generally replace the inside of a pipe, an annealing process is performed, but. By an annealing process, evaporate and the lubricating oil adhering to the copper pipe inner surface after processing carries out a pyrolysis, If remaining as oil to the copper pipe inner surface after annealing is not avoided but there is much bottom oil, In the soldering junction performed at the time of an assembly of apparatus, it is easy to produce defecting joining, Since the problem resulting from the fall of the compatibility of substitute refrigerants, such as degradation of the substitute refrigerant used by use regulation of chlorofluorocarbon and a blockade by the sludge in a super-thin copper pipe, and bottom oil arises, the measure for reducing bottom oil is worked on.

[0004]For example, although the method of washing the copper pipe inner surface after processing with a solvent and the method (JP,1-287258,A) of annealing a copper pipe in a vacuum are proposed, Sending [in these methods, there are many problems at an equipment surface and a cost aspect, and] in a feeding coil until it

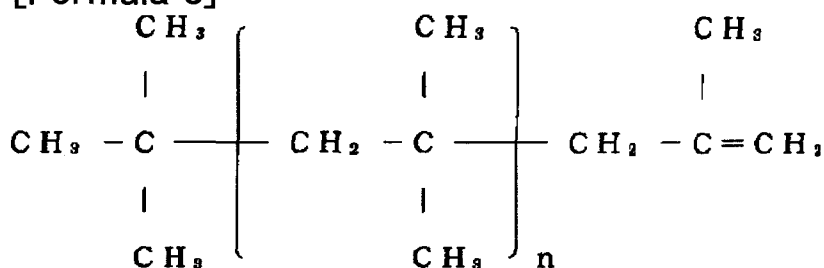
connects a feeding coil to a copper pipe long picture coil and a copper pipe long picture coil passes the heating zone of an annealing furnace. Supply inactive gas in a long coil through a feeding coil, and the oil in a pipe evaporated with heating is discharged out of a pipe by gas supply, A gas supply device is connected to the method (JP,6-170348,A) of cutting a feeding coil after a long coil passes a heating zone, and the coil heated with an annealing furnace, After discharging the oil which evaporates with heating at the time of annealing out of a pipe by a gas purge, the method (JP,5-57263,A) which repeats the process of conveying a coil to a cooling room, for every coil is also proposed, but. A fall and installation cost of productivity start also in these methods, and there is a difficulty of raising a manufacturing cost. [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In order that this invention may cancel the above-mentioned conventional problem in reduction of the bottom oil after the annealing process in the manufacturing process of a copper pipe, It is made as a result of having examined the description of the lubricating oil for processing of the copper pipe which can lessen especially generation of bottom oil, the 1st purpose of this invention is excellent in lubricity, and it is in providing the copper pipe internal lubricating oil which can reduce the bottom oil after an annealing process substantially. The 2nd purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the copper pipe which makes it possible to carry out by the existing equipment constituent, without changing most conventional processes by using the lubricating oil concerned. [0006]

[Means for Solving the Problem]Copper pipe internal lubricating oil concerning claim 1 of this invention for attaining the above-mentioned purpose consists of a hydrocarbon system high molecular compound of the average molecular weights 500-2000 shown in following (a).

(a) A hydrocarbon system high molecular compound of non-hydrogenation which is the copolymer which was expressed with the following general formula (** 3), and made isobutylene a subject, and to which n-butene reacted in part [0007]

[Formula 3]

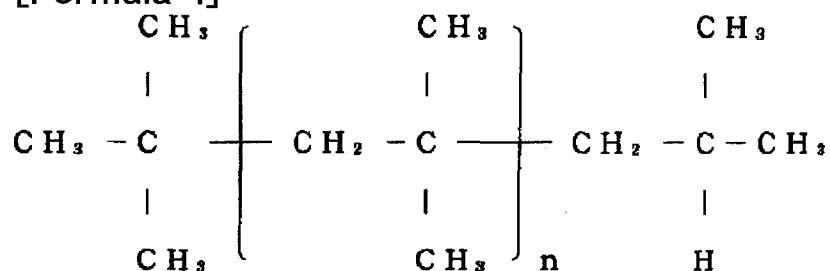


[0008]Copper pipe internal lubricating oil concerning claim 2 of this invention consists of a hydrocarbon system high molecular compound of the average molecular weights 500-2000 shown in following (b).

(b) The hydrocarbon system high molecular compound which is the copolymer which was expressed with the following general formula (** 4), and made isobutylene the

subject, and to which n-butene reacted in part and by which hydrogenation was carried out [0009]

[Formula 4]



[0010]copper pipe internal lubricating oil concerning claim 3 of this invention -- the following -- fatty acid ester shown in (c), and the following -- alcohol shown in (d), and the following -- one sort in isoparaffin shown in (e) or two sorts or more contain below 40% (below the same% of the weight) with the total quantity

[0011](c) Fatty acid ester expressed with the following formula [0012] R^1COOR^2
 $(\text{R}^{1\text{in formula}} = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}, \text{ or } \text{R}^1 = \text{C}_m\text{H}_{2m-1}, \text{ R}^2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

[0013](d) Alcohol expressed with the following formula [0014] R^1OH ($\text{R}^{1\text{in formula}} = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$)

[0015](e) Isoparaffin expressed with the following formula [0016] $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ [0017]An

invention of claim 4 concerning a manufacturing method of a copper pipe of this invention, After applying the lubricating oil according to any one of claims 1 to 3 to an inner surface of a copper pipe and performing diametral shrinkage machining inside, hydrogen gas or hydrogen mixed gas replaces atmosphere in a pipe of a copper pipe, and an annealing process is carried out to it in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere.

[0018]In claim 4, hydrogen which replaces atmosphere in a pipe of a copper pipe is a thing of not less than 99.99% of purity, and an invention of claim 5 is characterized by hydrogen mixed gas being mixed gas with a non-oxidizing gas which contains hydrogen gas of not less than 99.99% of purity not less than 20% by a volume rate.

[0019]In claim 4 or 5, after an invention of claim 6 replaces atmosphere in a pipe of a copper pipe with hydrogen gas or hydrogen mixed gas and closes both ends of a copper pipe, the annealing process of it is carried out in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere.

[0020]

[Embodiment of the Invention]When a copper pipe is processed, in the annealing process to which it is not avoided that the lubricating oil containing the hydrocarbon system compound used by a work process, ester, etc. remains in a pipe, but it is carried out succeedingly, the ingredient of a lubricating oil changes with pyrolyses to various kinds of hydrocarbon and aromatic compounds conventionally. In the usual annealing atmosphere, i.e., a nitrogen atmosphere, a refractory compound generates

by the dehydration (polycondensation) reaction in a pyrolysis during an annealing process, and these remain unevenly in a copper pipe as bottom oil.

[0021]The hydrocarbon system high molecular compound which is easy to carry out a pyrolysis as a lubricating oil in this invention, Or after using the lubricating oil which uses a hydrocarbon system high molecular compound as the main ingredients and processing a copper pipe to this lubricating oil, generation of the bottom oil of a copper pipe inner surface is reduced by hydrogen or hydrogen mixed gas replacing the atmosphere in a pipe, and carrying out an annealing process in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere after that. The lubricating oil of this invention is applicable for the lubrication of the tube interior in processing for reducing the diameter of a copper pipe, for example, drawing processing, forming of rolling, and other processing methods.

[0022]Hydrogen inhibits a dehydration (polycondensation) reaction in the pyrolysis of a lubricous oil component, and has the function to reduce generation of the refractory compound which is an ingredient of bottom oil. By hydrogen or hydrogen mixed gas replacing the atmosphere in a copper pipe, and performing an annealing process in a non-oxidizing atmosphere or a reducing atmosphere after that, oxidation of the copper pipe internal and external surfaces by an annealing process is also prevented, and exterior quality value does not fall, either.

[0023]If the function and the reason for limitation of a hydrocarbon system high molecular compound, fatty acid ester, alcohol, and isoparaffin used as the lubricous oil component of this invention are explained, a hydrocarbon system high molecular compound has the outstanding lubricity, and is stable to light or heat, but. It depolymerized, when heated to the elevated temperature, and the feature of not producing a carbon residue is offered. There is a thing of wide range viscosity, the oil film of the lubricating oil introduced between a copper pipe and a floating plug at the time of diametral shrinkage machining becomes thick, and lubricity becomes good so that viscosity is high, but since the coating weight of the lubricating oil which remains in a copper pipe before processing afterbaking dull increases, from a viewpoint of reduction of bottom oil, it is not desirable. In order to give the outstanding lubricity and to reduce the bottom oil of an annealing process, the ranges of an average molecular weight are 500-2000, and the non-hydrogenation or the hydrocarbon system high molecular compound by which hydrogenation was carried out which made isobutylene the subject, to which n-butene reacted in part and which is copolymer is used suitably.

[0024]Fatty acid ester has a function which raises lubricity by adding to a hydrocarbon system high molecular compound. Although the effect of lubricative improvement is so good that the m number of R^1 paragraphs and the n number of R^2 paragraphs are large, the generated amount of the bottom oil at the time of annealing decreases, so that these are small. An m number in consideration of this of desirable ranges are 11-17, and the desirable ranges of n number are 1-4. 25% or less of the addition of fatty acid ester to a hydrocarbon system high molecular compound is

desirable, and if contained exceeding 25%, it will become difficult to accept the bottom oil reduction effect after annealing.

[0025]Alcohol has the operation which raises lubricity by adding to a hydrocarbon system high molecular compound. Although the effect of lubricative improvement is so good that the m number of R¹ paragraphs is large, the generated amount of the bottom oil at the time of annealing decreases, so that m number is small. m number in consideration of this has the preferred range of 10–18. 10% or less of the addition of alcohol to a hydrocarbon system high molecular compound is desirable.

[0026]It adds to a hydrocarbon system high molecular compound, and isoparaffin has the function to adjust the viscosity. Viscosity becomes high so that m number is large, but the generated amount of the bottom oil at the time of annealing decreases, so that m number is small. The ranges of m number in consideration of this are 10–30, and 15% or less of the addition of the isoparaffin to a hydrocarbon system high molecular compound is desirable.

[0027]Even if the above-mentioned hydrocarbon system high molecular compound is independent, it can be used as a lubricating oil, but lubricity and viscosity are preferably adjusted and used for it by carrying out selection addition of one sort of fatty acid ester, alcohol, and isoparaffin, or the two sorts or more. As for fatty acid ester, alcohol, and the sum total addition of isoparaffin, it is preferred to use 40% or less of range from a point of a bottom oil reduction effect.

[0028]As for the hydrogen gas which replaces the atmosphere in a copper pipe, what has high purity is preferred, and hydrogen of the general industrial use of not less than 99.99% of purity is used suitably. When using the mixed gas of non-oxidizing gases, such as hydrogen gas, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, helium, and argon, a bottom oil reduction effect is acquired by making hydrogen of not less than 99.99% of purity contain not less than 50% still more preferably not less than 20% by a volume rate preferably.

[0029]In this invention, especially in the case of the comparatively short coil of the outer diameter of not less than 9.52 mm, and 100 meters of length numbers, After hydrogen mixed gas replaces the inside of a copper pipe, it is preferred [the ingredient which the lubricating oil evaporated during the annealing process, and its pyrolysate] to close the both ends of a copper pipe and to perform an annealing process so that it may be easy to vaporize, so that the hydrogen mixed gas with which it was filled up in the pipe may not vaporize easily due to ordinary temperature. On the other hand, it is possible for the atmosphere in a pipe to be easy to be held till the pyrolysis of a lubricating oil, even if it carries out an annealing process, without closing the both ends of a copper pipe, and to acquire sufficient bottom oil reduction effect by hydrogen, in being a long picture [of as / thousands of meters long] coil.

[0030]In this invention, although the target copper pipe is a **** deoxidized copper pipe generally used to an air conditioner, refrigeration, cold storage equipment, etc., it is applicable also to a little Fe(s), Si, aluminum, Mn, Cr, and the low alloy copper pipe

that added other elements.

[0031]When the annealing process of the processed atmosphere in a copper pipe is replaced and carried out with non-oxidizing gases, such as nitrogen, like before, the lubricating oil adhering to a tube interior generates comparatively the decomposition product in the states where it evaporated, such as an olefin of low molecular weight, by the free radical chain reaction which is a main reaction in a pyrolysis. This olefin generates compounds with a comparatively large molecular weight, such as various kinds of aromatic compounds (it is [the following containing condensed multi-ring hydrocarbon] the same) and polymer of an olefin, by secondary reactions, such as subsequent dehydrogenation. Among these pyrolysates, aromatic compounds, an olefin polymerization thing, etc. have many things of difficulty volatility, remain unevenly to the copper pipe inner surface after an annealing process, and serve as a bottom oil ingredient.

[0032]On the other hand, in the hydrogen atmosphere of this invention, a lubricating oil generates paraffin and the olefin of low molecular weight as the pyrolysis main ingredients by the free radical chain reaction in a pyrolysis. This paraffin and olefin are [both] low molecular weight, and it is easy to evaporate them. Since reactivity cannot cause a polymerization reaction easily low compared with an olefin, paraffin has becoming [little] a bottom oil ingredient by a secondary reaction. Since a hydrogenation reaction advances and dehydrogenation is inhibited, generation of aromatic compounds, especially condensed multi-ring hydrocarbon decreases, and the polymerization reaction of an olefin is also inhibited. From condensed multi-ring hydrocarbon and an olefin polymerization thing being the ingredients of bottom oil, since these generation is controlled at a hydrogenation reaction, bottom oil will be reduced as a result.

[0033]

[Example]Hereafter, the example of this invention is described as contrasted with a comparative example. Fatty acid ester (FAE) (Table 2), alcohol (ALC) (Table 3), and isoparaffin (ISOP) (Table 4) which are added to the hydrocarbon system high molecular compound (PIB) and hydrocarbon system high molecular compound of the description shown in Table 1 were prepared.

[0034]

[Table 1]

	炭化水素系高分子化合物			
	PIB1	PIB2	PIB3	PIB4
平均分子量	370	1000	600	2700
水素添加の有無	無	無	有	無
動粘度(40 ℃・mm ² /s)	11	9000	210	171000

[0035]

[Table 2]

	FAB
R ¹ 項	C ₁₇ H ₃₅
R ² 項	CH ₃

[0036]

[Table 3]

	ALC
R ¹ 項	C ₁₈ H ₃₇

[0037]

[Table 4]

	ISOP
■ 数	16~22
動粘度(40 ℃・mm ² /s)	5.5

[0038]The lubricating oil of the presentation which shows an example 1 **** deoxidized copper pipe (JIS H3300 C1220) in Table 5, And the commercial lubricating oil A (main ingredients: hydrocarbon system compound and kinetic

viscosity:538.5mm²/s.40**). Drawing processing was performed using the commercial lubricating oil B (main ingredients: fatty-acid-ester and kinetic

viscosity:21.45mm²/s.40**), it was referred to as the tube outer diameter of 7.00 mm, the thickness of 0.325 mm, and 4000 m in length, regular winding was picked, and it was considered as the form of the level WAUNDO coil.

[0039]Into DX gas atmosphere, the annealing process was performed according to the annealing conditions of a soft material, without closing the both ends of a pipe using the roller HASU type annealing furnace for mass production, after 100% of hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaced the atmosphere in a pipe of these coiled copper pipes.

[0040]After the annealing process, in order to investigate bottom oil distribution of the longitudinal direction of a copper pipe, after having extracted the copper pipe for bottom oil measurement at equal intervals mostly toward the exit end from the entrance end of the coil, having carried out extraction washing by the organic

solvent, evaporating the solvent and hardening an extracted solution by drying, the residual oil quantity which remains in a pipe by a gravimetry was calculated. Lubricity was evaluated from the observation of appearance of the copper pipe inner surface. The valuation basis of residual oil quantity and lubricity is shown in Table 6. About residual oil quantity, in the examination on the compatibility of a substitute refrigerant and bottom oil, the good result was obtained and soldering nature also considered 0.5 or less (evaluation items: 3-5) mg/m of good residual oil quantity as success.

[0041]

[Table 5]

試験材	潤滑油の組成 (wt%)				潤滑性評価	残油量評価
	PIB	FAE	ALC	ISOP		
1	PIB2 100	—	—	—	4	4
2	PIB3 100	—	—	—	3	5
3	PIB3 95	5	—	—	4	5
4	PIB2 90	10	—	—	5	4
5	PIB2 80	20	—	—	5	3
6	PIB2 85	10	5	—	5	5
7	PIB2 80	10	—	10	4	4
8	PIB3 90	10	—	—	4	4
9	PIB3 80	20	—	—	5	3
10	PIB2 80	15	5	—	5	5
11	PIB2 80	10	10	—	5	5
12	PIB2 70	20	10	—	5	3
13	PIB2 75	10	—	15	5	3
14	PIB2 60	20	10	10	4	4
15	PIB3 80	10	10	—	5	5
16	PIB3 70	10	10	10	5	3
17	PIB3 75	10	5	10	5	3
	潤滑油A				5	3
	潤滑油B				3	2

[0042]

[Table 6]

評価点	潤滑性	残油量
5	極めて良好	<0.02mg/m
4	良好	0.02~0.1mg/m
3	軽微な焼付け疵が発生	0.1 ~0.5mg/m
2	中程度の焼付け疵が発生	0.5 ~1mg/m
1	全面に焼付け疵が発生	>1mg/m

[0043]The residual oil quantity and the lubricative evaluation result of each sample board are shown in Table 5. Residual oil quantity was 0.5 or less mg/m, and the lubricity of the lubricating oil of each sample board according to this invention was also good so that it might see in Table 5.

[0044]Drawing processing was performed using the lubricating oil of the presentation which shows a comparative example 1 **** deoxidized copper pipe (JIS H3300 C1220) in Table 7, like Example 1, it was referred to as the tube outer diameter of 7.00 mm, the thickness of 0.325 mm, and 4000 m in length, regular winding was picked, and it was considered as the form of the level WAUNDO coil. After carrying out the annealing process of these coiled copper pipes by the same method as Example 1, residual oil quantity and lubricity were evaluated in accordance with the same method as Example 1. A result is shown in Table 7.

[0045]

[Table 7]

試験材	潤滑油の組成(wt %)				潤滑性評価	残油量評価
	PIB	FAB	ALC	ISOP		
18	PIB1 100	—	—	—	1	5
19	PIB4 100	—	—	—	5	2
20	PIB1 70	30	—	—	3	2
21	PIB2 70	30	—	—	5	2
22	PIB2 75	10	15	—	5	2
23	PIB2 70	10	—	20	4	2
24	PIB3 70	30	—	10	5	2
25	PIB2 60	15	15	10	4	2
26	PIB2 80	—	—	20	5	2
27	PIB4 60	10	10	20	5	2
28	PIB4 80	—	—	20	5	2
29	PIB4 70	—	10	20	5	2
30	PIB2 55	20	10	15	5	2
31	PIB3 55	25	10	10	5	2

[0046]As shown in Table 7, lubricity is inferior in sample board No.18, and sample board No.19 cannot attain reduction of bottom oil, but the average molecular weight of a hydrocarbon system high molecular compound is understood that the range of 500–2000 is preferred. When fatty acid ester, alcohol, and the lubricating oil that added isoparaffin are used, For example, when the addition of fatty acid ester and isoparaffin increases, although lubricity improves, it is inferior in a bottom oil reduction effect, and an addition, It is admitted that a sum total addition is [25% or less and alcohol / 40% or less of range of fatty acid ester] preferred [10% or less and isoparaffin] at 15% or less.

[0047]The copper pipe of the same construction material as comparative example 2 Example 1 as well as Example 1 and the comparative example 1, the lubricating oil of the presentation shown in Table 5 and 7, and the commercial lubricating oil A (main-ingredients: -- a hydrocarbon system compound.) Kinetic viscosity : Perform drawing processing using the lubricating oil B of $538.5\text{mm}^2/\text{s}.40^{**}$, and marketing (main ingredients: fatty-acid-ester and kinetic viscosity: $21.45\text{mm}^2/\text{s}.40^{**}$), and as a coiled copper pipe of Example 1 and an identical size, After the mixed gas of 95% of the nitrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use and 5% of hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaced the inside, the annealing process was carried out on the same conditions as Example 1, and residual oil quantity and lubricity were evaluated in accordance with the same method as Example 1.

[0048]As a result, although residual oil quantity was success, it was [sample board for which PIB1 used 100% of lubricating oil] inferior in lubricity. Although lubricity was fitness (evaluation items 4–5) about other sample boards, The sample board and PIB3 for which had much residual oil quantity and PIB3 used 100% of lubricating oil 90%, Although the evaluation items of the sample board for which the sample board for which FAE used 10% of lubricating oil, the sample board for which PIB3 used 80% and FAE used 20% of lubricating oil, and PIB3 used 80%, FAE used 10%, and ALC used 10% of lubricating oil were 2, the evaluation items of each other sample board were 1.

[0049]Drawing processing is carried out using four sorts (sample board No.3, lubricating oil used by 6, 14, and 15) in the lubricating oil which uses an example 2 **** deoxidized copper pipe (JIS H3300 G1220) in Example 1, It was considered as a copper pipe the tube outer diameter of 7.00 mm, the thickness of 0.325 mm, and 4000 m in length, regular winding was picked, and it was considered as the form of the level WAUNDO coil. The atmosphere in a pipe of these coiled copper pipes Hydrogen gas of general industrial use (not less than 99.99% of purity), After 50% of hydrogen gas, and this 20% and remainder replace with the mixed gas which consists of nitrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use, The annealing process was performed on the same conditions as Example 1 using the roller HASU type annealing furnace for mass production, without closing the both ends of a pipe, and residual oil quantity was measured in accordance with the same

method as Example 1. A result is shown in Table 8.

[0050]The inside of the coiled copper pipe of the same construction material as comparative example 3 Example 2 and Example 2 which carried out drawing processing by the same method, and an identical size, After the mixed gas of 95% of the nitrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use and 5% of hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaced, the annealing process was performed on the same conditions as Example 1, and residual oil quantity was measured in accordance with the same method as Example 1. A result is shown in Table 8.

[0051]

[Table 8]

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	5
水素ガス 50% 窒素ガス 50%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	4
水素ガス 20% 窒素ガス 80%	No. 3	4
	No. 6	3
	No. 14	3
	No. 15	3
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	1
	No. 14	1
	No. 15	2

[0052]As shown in Table 8, the residual oil quantity of the copper pipe processed according to this invention is decreasing compared with the residual oil quantity by a comparative example. When only especially hydrogen gas replaces the atmosphere in a pipe, it is decreasing to about [of the bottom oil by a comparative example] 1/10. Also when replaced by the mixed gas whose hydrogen gas concentration is 50%, a high bottom oil reduction effect is shown. Also in the substitution by the mixed gas whose hydrogen gas concentration is 20%, although the result which should be satisfied mostly is obtained, also when residual oil quantity increases selectively, it is desirable to use the mixed gas which made hydrogen gas concentration not less than 50% when it could do for a certain reason.

[0053]In example 3 Example 2, the size of the processed copper pipe The outer

diameter of 9.52 mm, Change into the thickness of 0.30 mm, and 4000 m in length, and hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaces the inside of a coiled copper pipe, When the annealing process was performed on the same conditions as Example 1 and residual oil quantity was measured in accordance with the same method as Example 1, as shown in Table 9, the reduction effect of residual oil quantity was attained.

[0054]The size of the processed copper pipe was changed into the outer diameter of 9.52 mm, the thickness of 0.30 mm, and 4000 m in length in the comparative example 4 comparative example 3. Also about the copper pipe processed into the above-mentioned size using the commercial lubricating oils A and B, the annealing process was performed on the same conditions as the comparative example 3, and residual oil quantity was measured. As a result was shown in Table 9, a lot of bottom oil was accepted.

[0055]

[Table 9]

管内置換ガス組成	潤滑油の組成 (試験材No.)	残油量 評価
水素ガス 100%	No. 3	5
	No. 6	5
	No. 14	4
	No. 15	5
水素ガス 5% 窒素ガス 95%	No. 3	2
	No. 6	2
	No. 14	2
	No. 15	2
	潤滑油A	1
	潤滑油B	1

[0056]An example 4 **** deoxidized copper pipe (JIS H3300 C1220) is processed using four sorts (sample board No.3, lubricating oil used by 6, 14, and 15) in the lubricating oil used in Example 2, It was considered as a copper pipe the tube outer diameter of 9.52 mm, the thickness of 0.30 mm, and 800 m in length, regular winding picking was performed, and it was considered as the form of level WAUNDO. After hydrogen gas (not less than 99.99% of purity) of general industrial use replaced the inside of these coiled copper pipes, the both ends of the pipe were closed and the annealing process was performed on the same conditions as Example 1 in DX gas atmosphere. In accordance with the same method as Example 1, residual oil quantity was measured after the annealing process. As a result, as shown in Table 10, the reduction effect of residual oil quantity was accepted.

[0057]A comparative example 5 **** deoxidized copper pipe (JIS H3300 C1220) is processed using four sorts (sample board No.3, lubricating oil used by 6, 14, and 15) and the commercial lubricating oils A and B of the lubricating oils used in Example 2,